



(19)

(11) Publication number: **09251113 A**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **08085964**

(51) Intl. G02B 6/12 C08G 73/10 G02B 1/04 G02B 6/00 G02B 6/13

(22) Application date: **15.03.96**

(30) Priority:

(43) Date of application publication: **22.09.97**

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>**(72) Inventor: **MATSUURA TORU  
MARUNO TORU  
KOBAYASHI JUNYA  
SAKATA TOMOMI  
SASAKI SHIGEKUNI**

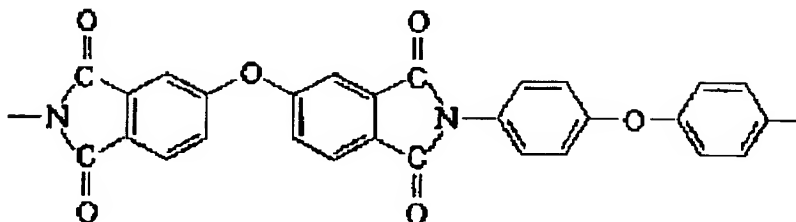
(74) Representative:

**(54) HEAT-RESISTANT  
POLYMER OPTICAL  
WAVEGUIDE HAVING  
LARGE DIFFERENCE OF  
REFRACTIVE INDEX AND  
ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polymer optical waveguide having excellent heat resistance and further large difference in the refractive index between the core and the clad compared to a conventional polymer optical waveguide by using a combination of polyimides which generate specified or more difference in the refractive index between the core and the clad for the core and the clad.

**SOLUTION:** The core and the clad consists of a polymer material, and a combination of polyimides which generate  $\geq 3\%$  difference in the refractive index between the core and the clad are used for the core and the clad. The material is preferably a polyimide having a repeating unit expressed by formula. In the production of the optical waveguide, the polyimide having the repeating unit expressed by formula is used for the core material. After a lower clad layer is formed, the core layer of the polyimide is formed by spin coating and hardening. Moreover, when an embedded type optical waveguide is to be produced, the core layer is processed by photolithography and dry etching, and then an upper clad layer is formed on the core.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-251113

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>     | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|-------------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| G 0 2 B 6/12                  |       |        | G 0 2 B 6/12  | N      |
| C 0 8 G 73/10                 | NTF   |        | C 0 8 G 73/10 | NTF    |
| G 0 2 B 1/04                  |       |        | G 0 2 B 1/04  |        |
| 6/00                          | 3 9 1 |        | 6/00          | 3 9 1  |
| 6/13                          |       |        | 6/12          | M      |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁) |       |        |               |        |

(21) 出願番号 特願平8-85964

(22) 出願日 平成8年(1996)3月15日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 松浦 徹

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 丸野 透

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 小林 潤也

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性高屈折率差高分子光導波路、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 既存の高分子光導波路と比較してコアとクラッドの屈折率差が更に大きく、かつ優れた耐熱性を有する高分子光導波路を提供する。

【解決手段】 コア、及びクラッドが高分子材料で構成される高分子光導波路において、コアとクラッドにコアとクラッドの屈折率差が3%以上のポリイミドの組合せを用いる耐熱性高屈折率差高分子光導波路。コア材料、又はコア材料及びクラッド材料に特定のポリイミドを用い、下部クラッド層、コア層及び上部クラッド層をスピコートと硬化により形成する(耐熱性を有する)高屈折率差高分子光導波路の製造方法。なお、埋め込み型光導波路の場合はコア層をフォトリソグラフィとドライエッチングにより加工する。

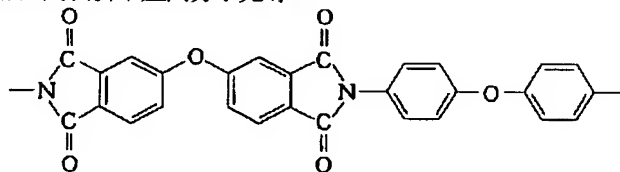
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コア、及びクラッドが高分子材料で構成される高分子光導波路において、コアとクラッドにコアとクラッドの屈折率差が3%以上のポリイミドの組合せを用いることを特徴とする耐熱性高屈折率差高分子光導

波路。

【請求項2】 請求項1において、そのコア材料として下記の構造式(化1)：

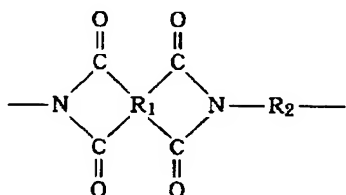
【化1】



で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用いることを特徴とする高屈折率差高分子光導波路。

【請求項3】 請求項1において、そのコア材料として下記の一般式(化2)：

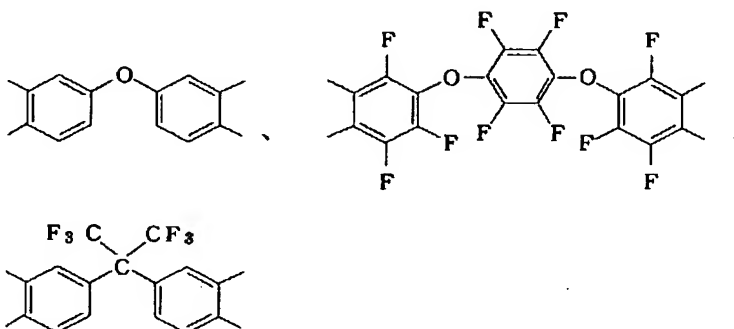
【化2】



〔式中、R<sub>1</sub> は下記の構造式(化3)：

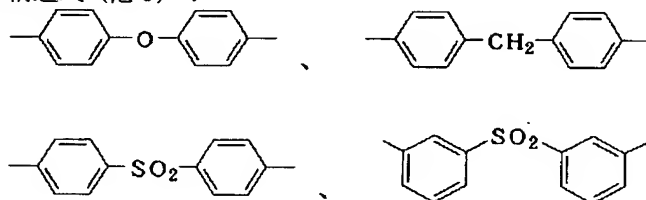
【化3】

20



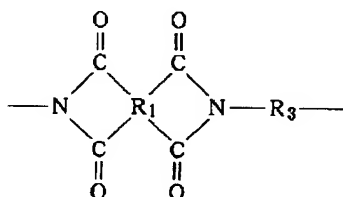
で表される基よりなる群から選択した4価の有機基を示し、また式中、R<sub>2</sub> は下記の構造式(化4)：

【化4】



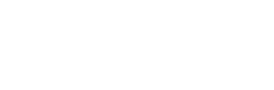
で表される基よりなる群から選択した2価の有機基を示す]で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用い、またクラッド材料として一般式(化5)：

【化5】

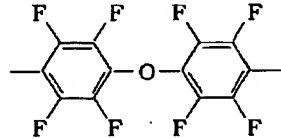
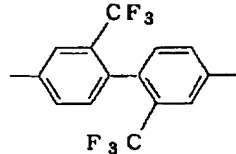


〔式中、R<sub>1</sub> は一般式(化3)と同義であり、R<sub>3</sub> は下記の構造式(化6)：

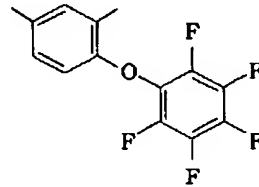
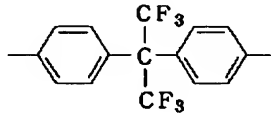
【化6】



3



4



で表される基よりなる群から選択した2価の有機基を示す]で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用いることを特徴とする耐熱性を有する高屈折率差高分子光導波路。

【請求項4】 請求項1に記載の高分子光導波路を製造する方法において、そのコア材料として請求項2に記載の構造式(化1)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用い、下部クラッド層を形成した後に下部クラッド層上にこのポリイミドからなるコア層をスピコートと硬化により形成し、更に埋め込み型光導波路の場合はこのコア層をフォトリソグラフィとドライエッチングにより加工し、その後コア上に上部クラッド層を形成することを特徴とする高屈折率差高分子光導波路の製造方法。

【請求項5】 請求項1に記載の高分子光導波路を製造する方法において、そのコア材料として請求項3に記載の一般式(化2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用い、またクラッド材料として請求項3に記載の構造式(化5)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用い、このポリイミドからなる下部クラッド層をスピコートと硬化により形成した後に下部クラッド層上にこのポリイミドからなるコア層をスピコートと硬化により形成し、更に埋め込み型光導波路の場合はこのコア層をフォトリソグラフィとドライエッチングにより加工し、その後コア上に上部クラッド層をスピコートと硬化により形成することを特徴とする耐熱性を有する高屈折率差高分子光導波路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光導波路に関し、特に耐熱性に優れ、かつコアとクラッドの屈折率差( $\Delta$ )が大きい(以下、「高 $\Delta$ 」と称する)高分子光導波路に関する。

【0002】

【従来の技術】 低損失光ファイバの開発による光通信システムの実用化に伴い、種々の光通信用部品の開発が望まれている。またこれら光部品を高密度に実装する光配線技術、特に光導波路技術の確立が望まれている。一般に、光導波路には、①光損失が小さい、②製造が容易、

③コアとクラッドの屈折率差を幅広い範囲で制御できる等の条件が要求される。特に高密度光配線のために高 $\Delta$ の光導波路を作製するためには、コアとクラッドの屈折率差の幅広い制御性が重要である。通常的光導波路のコアとクラッドの屈折率差はおおむね0.3~1.0%であるが、これまでに石英系光導波路ではヘンリー(Henry)らによりアプライド・オプティクス(Applied Optics)、第26巻、第13号、第2621~2624頁

(1987)において酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )をクラッドに用い、窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )をコアに用いることでコアとクラッドの屈折率差が37.7%を有する高 $\Delta$ 光導波路が報告されている。しかし、この光導波路を含めた既存の石英系高 $\Delta$ 光導波路は光導波路自体の柔軟性が乏しいためにSi等の基板上で作製され、基板上で用いる必要がある。また、石英系光導波路の作製には1000℃以上の高温処理が必要であるためコストが高くなり、また熱に弱い材料を使用している場合にはその後光導波路を作製できないといった部品作製上の制約がある。一方、有機高分子材料はその溶液を基板等の上にキャストした後、脱溶媒やイミド化(ポリイミドの場合)をすることで薄膜を作製できるため、400℃以下の比較的低温での光導波路の作製が可能であり、部品作製上の制約という問題も解決される。また、高分子光導波路は柔軟性を有するために、石英やシリコン基板といった剛直な基板上だけでなく、フィルム型の光導波路(テープ光導波路)も作製されている。この特徴を利用すれば、電子部品の分野において柔軟性を有するフレキシブルプリント配線基板(FPC)を用いることで小型化と高密度化が図られているのと同様にして、柔軟性を有する光導波路を用いて光配線をすることにより限られたスペースでの高密度の光配線が実現できる。ブース

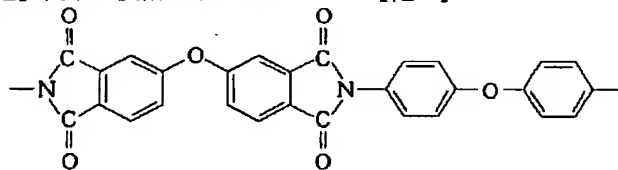
(Booth)はジャーナル・オブ・ライトウェーブ・テクノロジー(Journal of Lightwave Technology)、第7巻、第10号、第1445~1453頁(1989)においてアクリル樹脂を用いて、コアとクラッドの屈折率差が最大で5%を有する高分子光導波路を報告している。しかし、この光導波路はアクリル樹脂を用いているために耐熱温度が低いという欠点があった。またこれ以外に、優れた柔軟性と耐熱性を兼ね備えた高分子光導波路とし

て、本発明者らは特願平6-54376号明細書においてこれまでにポリイミドを用いたフィルム光導波路を実現している。しかし、このフィルム光導波路はコアとクラッドの屈折率差が0.4%程度と小さい。

【0003】このように現状では、耐熱性と高 $\Delta$ を兼ね備えた高分子光導波路は実現されていない。高密度光配線を行うために有利なフィルム光導波路を用いて更に高密度化を図るためには、より曲げに強い、すなわち小さい曲率の曲げに対して光の伝送損失が小さく、かつ光導波特性が安定なフィルム光導波路が求められている。そのためには光導波路のコアとクラッドの屈折率差をより大きくして、光の閉じ込め効果を強くすることが必要である。具体的には曲率1mm以下の曲がりを有する光導波路を低損失で配線するためにはコアとクラッドの屈折率差を3%以上にすることが必要となる。更にこの場合にも電気配線との混載実装のためにハンダ耐熱性を有することが必要となる。

【0004】

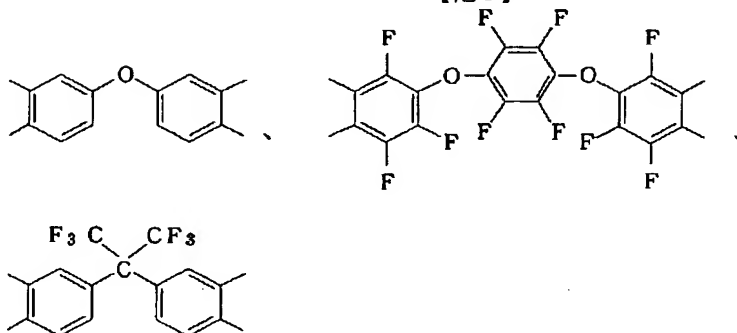
【発明が解決しようとする課題】従来の技術で示したよ



【0007】で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用いることを特徴とする。また、本発明の第3の発明はコア、及びクラッドが高分子材料で構成される高分子光導波路において、コアとクラッドにコアとクラッドの屈折率差が3%以上のポリイミドの組合せを用いる耐熱性を有する高 $\Delta$ 高分子光導波路に関する発明であつて、そのコア材料として下記の一般式(化2)：

【0008】

【化2】



【0011】で表される基よりなる群から選択した4価の有機基を示し、また式中、 $R_2$  は下記の構造式(化4)：

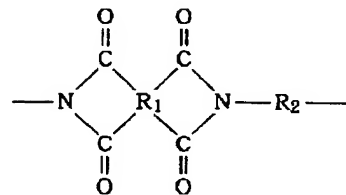
うに高密度の光配線に有用な高分子光導波路においては、耐熱性に優れ、かつコアとクラッドの屈折率差がより大きな光導波路が必要とされている。本発明は、既存の高分子光導波路は比較してコアとクラッドの屈折率差が更に大きく、かつ優れた耐熱性を有する高分子光導波路を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明はコア、及びクラッドが高分子材料で構成される高分子光導波路において、コアとクラッドにコアとクラッドの屈折率差が3%以上のポリイミドの組合せを用いることを特徴とする。また、本発明の第2の発明はコア、及びクラッドが高分子材料で構成される高分子光導波路において、コアとクラッドにコアとクラッドの屈折率差が3%以上のポリイミドの組合せを用いる高 $\Delta$ 高分子光導波路に関する発明であつて、そのコア材料として下記の構造式(化1)：

【0006】

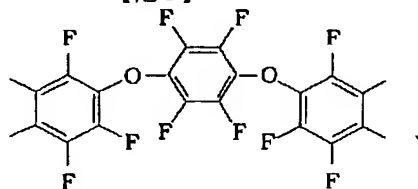
【化1】



【0009】【式中、 $R_1$  は下記の構造式(化3)：

【0010】

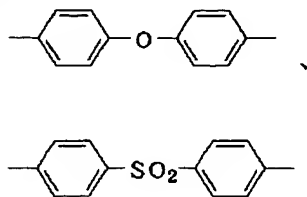
【化3】



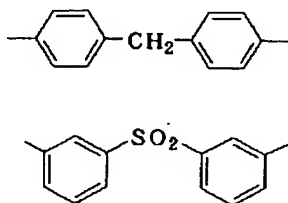
【0012】

【化4】

7



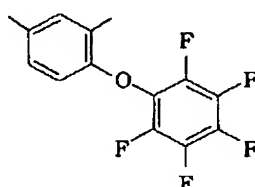
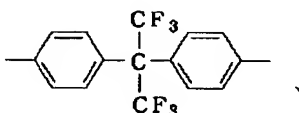
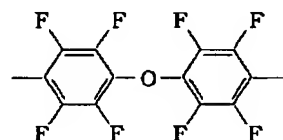
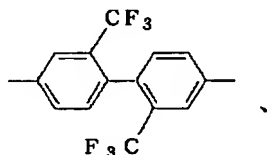
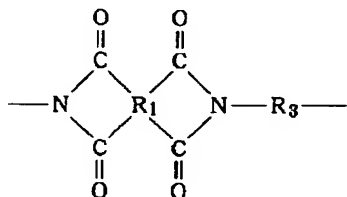
8



【0013】で表される基よりなる群から選択した2価の有機基を示す]で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用い、またクラッド材料として一般式(化5):

【0014】

【化5】



【0017】で表される基よりなる群から選択した2価の有機基を示す]で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用いることを特徴とする。また、本発明の第4の発明は、第1の発明の高Δ高分子光導波路の製造方法に関する発明である。すなわち、そのコア材料として第2の発明に記載の構造式(化1)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用い、下部クラッド層を形成した後下部クラッド層上にこのポリイミドからなるコア層をスピンコートと硬化により形成し、更に埋め込み型光導波路の場合はこのコア層をフォトリソグラフィとドライエッチングにより加工し、その後コア上に上部クラッド層を形成することを特徴とする。また、本発明の第5の発明は、第1の発明の耐熱性を有する高Δ高分子光導波路の製造方法に関する発明である。すなわち、そのコア材料として、上記第3の発明に記載の一般式(化2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用い、またクラッド材料として、同じく第3の発明に記載の構造式(化5)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用い、このポリイミドからなる下部クラッド層をスピンコートと硬化により形成した後下部クラッド層上にこのポリイミドからなるコア層をスピンコートと

硬化により形成し、更に埋め込み型光導波路の場合はこのコア層をフォトリソグラフィとドライエッチングにより加工し、その後コア上に上部クラッド層をスピンコートと硬化により形成することを特徴とする。

【0018】本発明者らは耐熱性に優れ、かつ曲げ特性に優れた高分子光導波路について種々検討した結果、コアとクラッドの屈折率差が3%以上のポリイミドの組合せをコアとクラッドに用いることにより、目的を実現する高分子光導波路が作製できることを見出した。すなわち、本発明により最小曲がり半径が1mm以下という曲げ特性に極めて優れた耐熱性高分子光導波路を実現した。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の構成要素である光導波路のクラッド用ポリイミドとコア用ポリイミドはその屈折率の相違が3%以上の2種類のポリイミドの組合せであればいかなる分子構造のポリイミドであってもよいが、一般式(化2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドをコア材料として用い、一般式(化5)で表される繰り返し単位を有するポリイミドをクラッド材料として用いることが、よ

り大きなコアとクラッドの屈折率差を実現できること、光透過性及び耐熱性に優れること、光導波路の作製が容易であることという観点から好ましい。更にコア、及びクラッドに用いるそれぞれのポリイミドとして2種類以上のポリイミドの混合物、共重合体を用いることも可能である。この一般式(化2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドは、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、又はそれらの誘導体と、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノフェニルスルホンから製造できる。

【0020】一方、構造式(化5)で表される繰り返し単位を有するポリイミドは、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、又はそれらの誘導体と、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ペンタフルオロフェノキシ-2, 4-ジアミノベンゼンから製造できる。この中で1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物の製造方法は特開平5-1148号公報に記載されている。2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルの製造方法は、例えば日本化学会誌、第3号、第675~676頁(1972)に記載されている。また、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテルの製造方法は、例えば、1985年、ベルリン市 スプリングエル出版社(Springer-Verlag)発行、I. L. クヌニャンツ及びG. G. ヤコブソン(I. L. Knunyants, G. G. Yakobson)共編、シンセシス・オブ・フルオロ有機化合物・コンパウンズ(Synthesis of Fluoroorganic Compounds)に記載されている。また、ペンタフルオロフェノキシ-2, 4-ジアミノベンゼンの製造方法は、特開平1-180860号公報に記載されている。これらのジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させることによりポリアミド酸を製造する。ポリアミド酸の合成に使用する酸二無水物はその開環したテトラカルボン酸、又はその誘導体としての酸塩化物、エステル化物等として用いることも可能である。

【0021】反応条件は通常のポリアミド酸の重合条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。次に得られた

ポリアミド酸のイミド化によるポリイミドの合成であるが、これも加熱によるイミド化や無水酢酸等を用いた化学的イミド化等の通常のポリイミドの合成法が使用できる。ポリイミド混合物を合成する場合には重合反応終了後のポリアミド酸を2種類以上用意し、これらを溶液状態で均一になるまで混合かくはんした後イミド化を行う。用いるポリイミドが可溶性である場合には合成したポリイミドを溶媒に溶かして混合し、その後溶媒を除去してもよい。ポリイミド共重合体を合成する場合には2種類以上のジアミン、又は2種類以上の酸無水物若しくはその誘導体を用いてポリアミド酸共重合体を合成し、これをイミド化する。

【0022】本発明の高Δポリイミド光導波路の構造には、例えばスラブ型、埋め込み型等がある。埋め込み型光導波路の製造方法について図1を参照しつつ説明する。すなわち図1は本発明による埋め込み型光導波路の作製方法の一例を示す工程図であって、符号1は基板、2は下部クラッド層、3はコア層、4はコアパターンを形成するためのマスク、5はフォトレジスト層、6は上部クラッド層を意味する。シリコン等の基板1の上にポリイミドの溶液、又はポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱等により硬化して下部クラッド層2を得る。次にこの上に下部クラッド層として用いたポリイミドより屈折率の高いポリイミドの溶液、又はポリアミド酸溶液を下部クラッド層2を形成したときと同様の方法により形成し、コア層3を得る。次にこの上にコアパターンを形成するためのマスク層4を形成する[図1(a)]。マスクとしてはAl、Ti等の金属、酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)、スピンオンガラス(SOG)、シリコン含有フォトレジスト、感光性ポリイミド等を用いることができる。マスク層4をつけた後にフォトレジストの塗布、プリベーク、露光、現像、アフターベークを行い、パターンニングされたフォトレジスト層5を得る[図1(b)]。次にフォトレジスト層により保護されていないマスク層をエッチングにより除去した後[図1(c)]、アルミニウム層で保護されていないポリイミドをドライエッチングにより除去する[図1(d)]。マスク層4にSi含有フォトレジストや感光性ポリイミドを用いた場合にはマスク層を直接露光現像することでパターンニングされたマスク層が得られるため、更にフォトレジストを使用する必要はない。次に残ったマスク層4をドライエッチングやはく離液を用いることにより除去する[図1(e)]。次にこの上にコア層より屈折率の小さいポリイミドの溶液、又はポリアミド酸溶液を下部クラッド層2を形成したときと同様の方法により形成し、上部クラッド層6を得る[図1

(f)]。このようにして埋め込み型のポリイミド光導波路が得られる。更に埋め込み型フィルム光導波路を作製するためには先に作製した光導波路を基板からはく離する。基板として表面を熱酸化したSiを用いた場合に

はフッ酸に浸漬することによりはく離できる。また、仮基板としてA1板を用いた場合には希塩酸に浸漬することではく離できる。このようにして埋め込み型ポリイミドフィルム光導波路が得られる。更にこのポリイミド光導波路を所定温度で熱処理することで光学的に均一な埋め込みポリイミドフィルム光導波路を得ることができる〔図1(g)〕。

【0023】また、図2に示したように図1の埋め込み型ポリイミド光導波路と同様の方法を用いて基板上に下部クラッド層2、コア層3、及び上部クラッド層6を順次形成する。このようにしてスラブ型ポリイミド光導波路が得られる〔図2(a)〕。更にスラブ型ポリイミドフィルム光導波路を作製するためには先に作製した光導波路を基板からはく離する。更にこのフィルム光導波路を所定温度で熱処理することで光学的に均一なスラブ型ポリイミドフィルム光導波路を得ることができる〔図2(b)〕。なお、基板上ポリイミド光導波路の作製にお

表 1

| ポリイミドの原料      |                        | 熱分解温度<br>(℃) |
|---------------|------------------------|--------------|
| 酸二無水物         | ジアミン                   |              |
| ODPA          | 4,4'-ODA               | 585          |
| ODPA          | TFDB                   | 601          |
| 6FDA          | TFDB                   | 569          |
| 6FDA          | m-A5F                  | 536          |
| 6FDA          | 4,4'-6F                | 566          |
| 6FDA          | 4-BDAF                 | 539          |
| 6FDA          | APHF                   | 502          |
| 6FDA          | 4,4'-ODA               | 534          |
| 6FDA          | 3,4'-ODA               | 542          |
| 6FDA          | 2,4'-ODA               | 547          |
| 6FDA          | 4,4'-DDSO <sub>2</sub> | 541          |
| 6FDA          | 3,3'-DDSO <sub>2</sub> | 534          |
| 6FDA          | 3FDAM                  | 540          |
| 6FDA          | 3F-EDAM                | 537          |
| 6FDA          | 4,4'-MDA               | 538          |
| 10FEDA        | 4,4'-ODA               | 508          |
| 10FEDA        | 4,4'-6F                | 509          |
| 10FEDA        | 8FODA                  | 466          |
| 10FEDA        | TFDB                   | 543          |
| 10FEDA        | 4FMPD                  | 501          |
| PMDA          | TFDB                   | 610          |
| DSDA          | 4,4'-6F                | 540          |
| 6FDA:TFDB=7:3 | TFDB                   | 544          |

【0027】なお、上記表1、及び後記表において使用した記号の意味は下記のとおりである。

6FDA: 2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物  
10FEDA: 1, 4-ビス (3, 4-ジカルボ

いては基板と下部クラッドの密着性向上を目的として、例えばシリコン基板を用いる場合にはシランカップリング剤等を主成分とする接着改良剤層を追加できることは言うまでもない。

## 【0024】

【実施例】引き続いていくつかの実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。なお種々の高分子の組合せにより、また光導波路構造により数限りない本発明の高Δポリイミド光導波路が得られることは明らかであり、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0025】本実施例に用いたポリイミドの熱分解温度を表1に示す。なお熱分解温度は窒素気流下10℃/分の速度で昇温したときの10wt%重量減少時の温度で示した。

## 【0026】

## 【表1】

キシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物

ODPA: 4, 4'-オキシジフタル酸無水物

PMDA: ピロメリット酸二無水物



TFDB: 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル  
 4FMPD: テトラフルオロ-m-フェニレンジアミン  
 8FODA: ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル  
 4, 4'-ODA: 4, 4'-オキシジアニリン  
 3, 4'-ODA: 3, 4'-オキシジアニリン  
 2, 4'-ODA: 2, 4'-オキシジアニリン  
 3FDAM: 1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-1-フェニル-2, 2-トリフルオロエタン  
 3F-EDAM: [1, 1-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}-1-フェニル-2, 2-トリフルオロエタン]  
 3, 3'-DDSO<sub>2</sub>: 3, 3'-シアミノジフェニルスルホン  
 4, 4'-DDSO<sub>2</sub>: 4, 4'-シアミノジフェニルスルホン  
 4, 4'-MDA: 4, 4'-メチレンジアニリン  
 4-BDAF: 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン  
 APHF: 2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン  
 4, 4'-6F: 2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン  
 m-A5F: ペンタフルオロフェノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン

【0028】表1より本発明に用いたポリイミドはすべて450℃以上の熱分解温度を示すことから優れた耐熱性を有する光導波路材料であることがわかる。

【0029】本実施例に用いたコアとクラッドの屈折率差(Δ)は波長1.55μmにおいてコアに用いたポリイミドフィルムの屈折率[n(コア)]とクラッドに用いたポリイミドフィルムの屈折率[n(クラッド)]をブリズムカップリング法により測定し、その値から下記の数式(数1)から計算により求めた。

【0030】

【数1】 $\Delta\% = \{ [n(\text{コア}) - n(\text{クラッド})] / n(\text{コア}) \} \times 100$

【0031】また、作製したフィルム光導波路の最小曲がり半径は直線状態の光導波路を徐々に湾曲させて、その都度導波光の光損失を入射光と出射光の強度比より求め、光損失が増加し始めるときの光導波路の曲率半径として示した。光導波路の断面構造は作製した光導波路をダイシングソーを用いて長さ2mmに切断したものを試料として透過光学顕微鏡により評価した。

【0032】実施例1

4インチのシリコンウェハに2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物

(6FDA)と2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(APHF)を用いて合成したポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)15wt%溶液を加熱後の膜厚が20μmになるようにスピコート法により塗布した。これを70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間熱処理をして下部クラッド層を形成した。次にこの下部クラッド層上に4, 4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)と4, 4'-オキシジアニリン(4, 4'-ODA)を用いて合成したポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc15wt%溶液を加熱後の膜厚が3μmになるようにスピコート法により塗布した。これを70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、380℃で1時間熱処理をしてコア層を形成した。次にこのコア層上に膜厚0.2μmのアルミニウム層を蒸着した。次にこのアルミニウム層上にポジ型レジストをスピコート法により塗布した後約95℃でプリベークを行った。次にパターン形成用のフォトマスクと超高压水銀ランプを用いて紫外線を照射した後ポジ型レジスト用の現像液を用いて現像した。その後135℃でポストベークを行った。これにより線幅3μmを有する直線状のレジストパターンが得られた。次にアルミニウムのウェットエッチングを行い、レジストパターンをアルミニウム層に転写した。更にパターンニングされたアルミニウムをマスクとしてコア層のポリイミドをドライエッチングにより加工した。次にポリイミドの上層にあるアルミニウムをエッチング液で除去した。次にこの上に下部クラッドとして用いたポリイミドと同一のポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc15wt%溶液を加熱後の膜厚が20μmになるようにスピコート法により塗布した。これを70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、380℃で1時間熱処理をして上部クラッド層を形成した。次にこれを10%塩酸水溶液に浸漬してシリコン基板をはく離した。最後にこれを350℃で1時間熱処理して、埋め込み型ポリイミドフィルム光導波路が得られた。この光導波路の波長1.55μmでのコアとクラッドの屈折率差はコアに用いたポリイミドフィルムの屈折率とクラッドに用いた屈折率から求めた結果、8.4%であった。このポリイミドフィルム光導波路を直線状態から徐々に曲げたときの最小曲がり半径は0.3mmであった。更にこの光導波路を窒素雰囲気中のオープンを用いて350℃で1時間の熱処理を行った。この光導波路の断面構造を顕微鏡で評価した結果、コアの形状、及びクラッド層の膜は熱処理前と比較して変化しなかった。また、この熱処理後の光導波路の光損失も熱処理前と比較して変化しなかった。

【0033】実施例2~22

実施例1の下部クラッド層と上部クラッド層として用い

たポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc溶液を表2に示す原料の酸二無水物とジアミンから合成したポリアミド酸のDMAc溶液に変更して、実施例1と同様の方法により埋め込み型ポリイミド光導波路を作製した。このポリイミドフィルム光導波路のコアとクラッドの屈折率差、及び最小曲がり半径を表2に示す。更にこの光導波路を窒素雰囲気中のオープンを用いて350℃で1時間の熱処理を行った。この光導波路の断面構造

表 2

を顕微鏡で評価した結果、実施例2から実施例22のすべての光導波路においてコアの形状、及びクラッド層の膜は熱処理前と比較して変化しなかった。また、この熱処理後の光導波路の光損失も実施例2から実施例22のすべての光導波路において熱処理前と比較して変化しなかった。

【0034】

【表2】

| 実施例   | クラッド層に用いるポリイミドの原料 |                        | コア層に用いるポリイミドの原料 |          | コアとクラッドの屈折率差(%) | 最小曲がり半径(mm) |
|-------|-------------------|------------------------|-----------------|----------|-----------------|-------------|
|       | 酸二無水物             | ジアミン                   | 酸二無水物           | ジアミン     |                 |             |
| 実施例1  | 6FDA              | APHF                   | ODPA            | 4,4'-ODA | 8.4             | 0.3         |
| 実施例2  | 6FDA              | 4,4'-ODA               |                 |          | 5.8             | 0.5         |
| 実施例3  | 6FDA              | 3,4'-ODA               |                 |          | 5.7             | 0.5         |
| 実施例4  | 6FDA              | 2,4'-ODA               |                 |          | 6.3             | 0.5         |
| 実施例5  | 6FDA              | 4,4'-DDSO <sub>2</sub> |                 |          | 5.6             | 0.5         |
| 実施例6  | 6FDA              | 3,3'-DDSO <sub>2</sub> |                 |          | 5.5             | 0.5         |
| 実施例7  | 6FDA              | 4-BDAF                 |                 |          | 7.4             | 0.4         |
| 実施例8  | 6FDA              | 3FDAM                  |                 |          | 7.1             | 0.4         |
| 実施例9  | 6FDA              | 3F-EDAM                |                 |          | 5.9             | 0.5         |
| 実施例10 | 6FDA              | 4,4'-MDA               |                 |          | 5.2             | 0.6         |
| 実施例11 | DSDA              | 4,4'-6F                |                 |          | 6.2             | 0.5         |
| 実施例12 | 10FEDA            | TFDB                   |                 |          | 7.4             | 0.4         |
| 実施例13 | 10FEDA            | AHPF                   |                 |          | 7.0             | 0.4         |
| 実施例14 | 10FEDA            | 4,4'-ODA               |                 |          | 5.1             | 0.6         |
| 実施例15 | 10FEDA            | 4FMPD                  |                 |          | 8.0             | 0.3         |
| 実施例16 | PMDA              | TFDB                   |                 |          | 5.2             | 0.6         |
| 実施例17 | ODPA              | TFDB                   |                 |          | 4.3             | 0.6         |
| 実施例18 | 6FDA              | TFDB                   |                 |          | 8.4             | 0.3         |
| 実施例19 |                   | m-A5F                  |                 |          | 9.0             | 0.3         |
| 実施例20 |                   | 4,4'-6F                |                 |          | 8.6             | 0.3         |
| 実施例21 | 10FEDA            | 4,4'-6F                |                 |          | 8.6             | 0.3         |
| 実施例22 |                   | 8FODA                  |                 |          | 8.4             | 0.3         |

## 【0035】実施例23～46

実施例1の下部クラッド層と上部クラッド層として用いたポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc溶液、及び実施例1のコア層として用いたポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc溶液を表3に示す原料の酸二無水物とジアミンから合成したポリアミド酸のDMAc溶液に変更して、実施例1と同様の方法により埋め込み型ポリイミド光導波路を作製した。このポリイミドフィルム光導波路のコアとクラッドの屈折率差、及び最小曲がり半径を表3に示す。更にこの光導波路を窒

30

素雰囲気中のオープンを用いて350℃で1時間の熱処理を行った。この光導波路の断面構造を顕微鏡で評価した結果、実施例2から実施例20のすべての光導波路においてコアの形状、及びクラッド層の膜は熱処理前と比較して変化しなかった。また、この熱処理後の光導波路の光損失も実施例23から実施例46のすべての光導波路において熱処理前と比較して変化しなかった。

【0036】

【表3】

表 3

| 実施例   | クラッド層に用いるポリイミドの原料 |         | コア層に用いるポリイミドの原料 |                        | コアとクラッドの屈折率差(%) | 最小曲がり半径(mm) |
|-------|-------------------|---------|-----------------|------------------------|-----------------|-------------|
|       | 酸二無水物             | ジアミン    | 酸二無水物           | ジアミン                   |                 |             |
| 実施例23 | 6FDA              | TFDB    | 10FEDA          | 4,4'-ODA               | 3.5             | 0.8         |
| 実施例24 |                   | m-A5F   |                 |                        | 4.1             | 0.7         |
| 実施例25 |                   | 4,4'-6F |                 |                        | 3.7             | 0.8         |
| 実施例26 | 10FEDA            | 4,4'-6F | 6FDA            | 4,4'-MDA               | 3.7             | 0.8         |
| 実施例27 |                   | 8FODA   |                 |                        | 3.5             | 0.8         |
| 実施例28 |                   | TFDB    |                 |                        | 3.4             | 0.8         |
| 実施例29 | 6FDA              | m-A5F   | 6FDA            | 4,4'-DDSO <sub>2</sub> | 3.9             | 0.7         |
| 実施例30 |                   | 4,4'-6F |                 |                        | 3.5             | 0.8         |
| 実施例30 |                   | 4,4'-6F |                 |                        | 3.5             | 0.8         |
| 実施例31 | 10FEDA            | 8FODA   | 6FDA            | 3,3'-DDSO <sub>2</sub> | 3.3             | 0.9         |
| 実施例32 |                   | TFDB    |                 |                        | 3.2             | 0.9         |
| 実施例33 |                   | m-A5F   |                 |                        | 3.7             | 0.8         |
| 実施例34 | 6FDA              | 4,4'-6F | 6FDA            | 4,4'-ODA               | 3.4             | 0.8         |
| 実施例35 |                   | 4,4'-6F |                 |                        | 3.3             | 0.9         |
| 実施例36 |                   | 8FODA   |                 |                        | 3.2             | 0.9         |
| 実施例37 | 6FDA              | TFDB    | 6FDA            | 4,4'-ODA               | 3.1             | 1.0         |
| 実施例38 |                   | m-A5F   |                 |                        | 3.6             | 0.7         |
| 実施例39 |                   | 4,4'-6F |                 |                        | 3.3             | 0.9         |
| 実施例40 | 10FEDA            | 4,4'-6F | 6FDA            | 4,4'-ODA               | 3.2             | 0.9         |
| 実施例41 |                   | 8FODA   |                 |                        | 3.1             | 1.0         |
| 実施例42 |                   | TFDB    |                 |                        | 3.0             | 1.0         |
| 実施例43 | 6FDA              | m-A5F   | 6FDA            | 4,4'-ODA               | 3.5             | 0.8         |
| 実施例44 |                   | 4,4'-6F |                 |                        | 3.1             | 1.0         |
| 実施例45 |                   | 4,4'-6F |                 |                        | 3.1             | 1.0         |
| 実施例46 | 10FEDA            | 8FODA   | 6FDA            | 4,4'-DDSO <sub>2</sub> | 3.0             | 1.0         |
| 比較例1  |                   | 4-BDAF  |                 |                        | 1.8             | 1.6         |
| 比較例2  |                   | TFDB    |                 |                        | 0.4             | 2.0         |

## 【0037】実施例47

実施例18において膜厚3 $\mu$ mのコア層を形成後、アルミニウム層を形成しないで上部クラッド層を形成し、その後、実施例1と同様の方法により下部クラッド層、コア層、上部クラッド層からなる3層のスラブ型ポリイミドフィルム光導波路を作製した。このポリイミドフィルム光導波路のコアとクラッドの屈折率差、及び最小曲がり半径は同一の材料を用いて作製した実施例1の埋め込み型光導波路と同様であった。更にこの光導波路を窒素雰囲気中のオープンを用いて350℃で1時間の熱処理を行った。この光導波路の断面構造を顕微鏡で評価した結果、コアの形状、及びクラッド層の膜は熱処理前と比較して変化しなかった。また、この熱処理後の光導波路の光損失も熱処理前と比較して変化しなかった。

## 【0038】比較例1～2

実施例1の下部クラッド層と上部クラッド層として用いたポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc溶液、及び実施例1のコア層として用いたポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc溶液を表3に示す原料の酸二無水物とジアミンから合成したポリアミド酸のDMAc溶液に変更し、コア層の加熱後の膜厚が8 $\mu$ mになるようにスピンコート法により塗布して、これ以外は実施例1と同様の方法により埋め込み型ポリイミド光導波路を作製した。更にこの光導波路を窒素雰囲気中のオープンを用いて350℃で1時間の熱処理を行った。この光導波路の断面構造を顕微鏡で評価した結果、コアの形状、及びクラッド層の膜は熱処理前と比較して変化

しなかった。また、この熱処理後の光導波路の光損失も熱処理前と比較して変化しなかった。しかし、このポリイミドフィルム光導波路のコアとクラッドの屈折率差は3%未満であって、このポリイミドフィルム光導波路の最小曲がり半径は1mmを越えており、これより小さな曲率に曲げたときにはその光損失が著しく増加した。

## 【0039】

【発明の効果】本発明によればコアとクラッドの屈折率差が3%以上を有し、最小曲がり半径が1mm以下となり、かつ耐熱性に優れた高屈折率差高分子光導波路を400℃以下の低い作製温度で実現できるという効果がある。この光導波路を用いることにより、優れた耐熱性を有する高密度光配線が可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

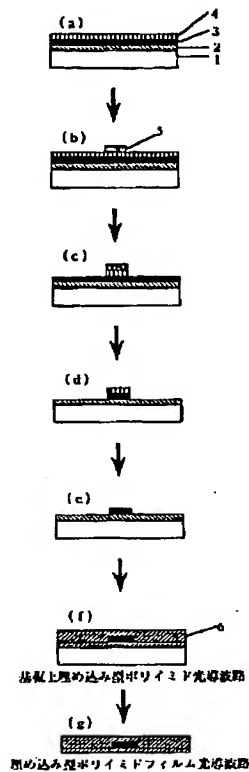
【図1】本発明による基板上の埋め込み型高屈折率差ポリイミド光導波路と埋め込み型高屈折率差ポリイミドフィルム光導波路の作製方法を順を追って示した断面図である。

【図2】本発明による基板上のスラブ型高屈折率差ポリイミド光導波路とスラブ型高屈折率差ポリイミドフィルム光導波路を作製する方法を順を追って示した断面図である。

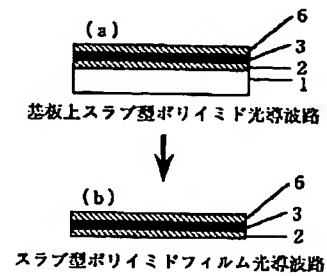
## 【符号の説明】

1：基板、2：下部クラッド層、3：コア層、4：アルミニウム層、5：フォトリソ層、6：上部クラッド層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 阪田 知巳  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 佐々木 重邦  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内